

# Patent <sup>[19]</sup>

[11] **Patent Number: 09289081**

[45] **Date of Patent: Nov. 04, 1997**

---

## [54] **ORGANIC ELECTROLUMINOUS ELEMENT**

[21] Appl. No.: **08101293 JP08101293 JP**

[22] Filed: **Apr. 23, 1996**

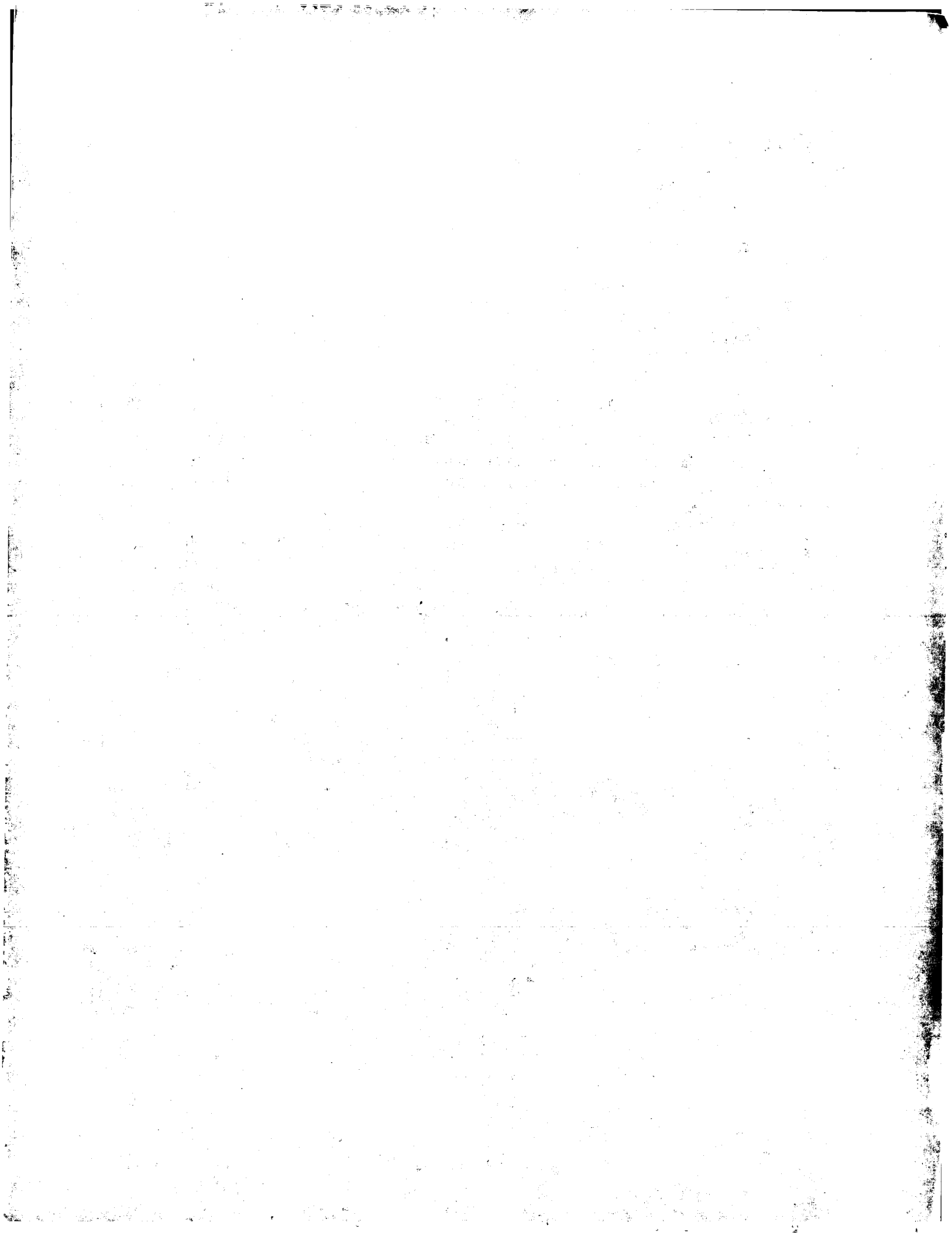
[51] **Int. Cl.<sup>6</sup> H05B03314 ; C09K01106**

### [57] **ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminous element having a small full width at half maximum for its emission spectrum, in which an anode, a hole transport layer, an organic electron transport layer, and a cathode are laminated in sequence.

**SOLUTION:** A hole transport layer and/or an organic electron transport layer serving as emission layers are doped with a pyrometene-BF<sub>2</sub> complex represented by the formula (in the formula, R<sub>1</sub> to R<sub>7</sub> represent hydrogen, methyl, and the like). Therefore, this organic electroluminescent element having a small half value width reduces the weight of RGB (red - green - blue) spectra and facilitates control of full colors. Also, when the RGB is taken out using a color filter, components contributing to emission are increased since portions filtered by a color filter are decreased.

\* \* \* \* \*



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-289081

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-101293

(22) 出願日 平成8年(1996)4月23日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

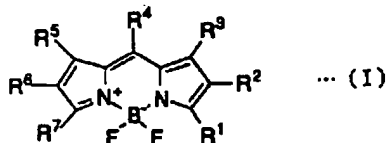
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

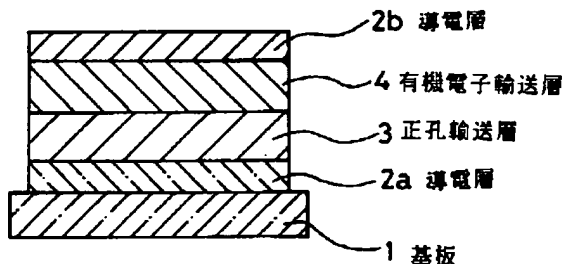
【課題】 陽極2a、正孔輸送層3、有機電子輸送層4及び陰極2bを順次積層した有機電界発光素子において、発光スペクトルの半値全幅の小さい素子を提供する。

【解決手段】 発光層としての正孔輸送層3及び／又は有機電子輸送層4に、一般式(I)のピロメテン- $\text{BF}_2$ 錯体をドーブする( $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は水素、メチル等)。

【化10】



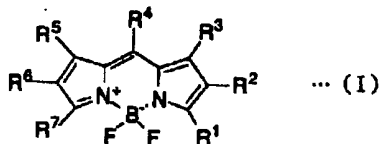
【効果】 半値幅の小さい有機電界発光素子により、RGBのスペクトルの重量が減少しフルカラーの制御が容易になる。カラーフィルターでRGBを取り出す際は、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、該正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層が、下記一般式(1)で表されるピロメテン- $\text{BF}_2$  錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極の層構成からなる有機電界発光素子に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体である $\text{ZnS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 等に、発光中心である $\text{Mn}$ や希土類元素( $\text{Eu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Sm}$ 等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】これに対して、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入効率の向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【0004】また、有機電界発光素子に蛍光性の高い材

料をドーパすることにより、発光色を変化させたり、高効率化を行ったりすることが可能とされ、このような蛍光性の高い材料として、色素レーザーで使用されるクマリン系化合物(J. Appl. Phys., 65巻, 1989年)、キナクリドン等の顔料系化合物(特開平3-255190号公報)やルブレン(特開平4-335087号公報)等が報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の有機電界発光素子は、一般に、そのスペクトルが幅の広いものとなっている。このため、RGB(red-green-blue)によるフルカラー画像の再現を行う上においては、スペクトル幅が広いことからスペクトルの重畳が起こり、色彩再現に影響を及ぼすという問題がある。また、カラーフィルターを使用してRGBを得る上でも、利用されない光のスペクトル成分が存在し、光の利用効率が減少する等の問題もある。

【0006】このようなことから、有機電界発光素子は高効率、高制御性のフルカラーパネル光源の実用化のためには多くの問題を抱えているのが実状である。

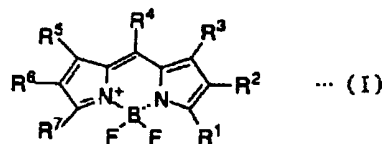
【0007】本発明は上記従来の問題点を解決するために、発光スペクトルの半値全幅(以下「HMFV」と略する。)が小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、該正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層が、下記一般式(1)で表されるピロメテン- $\text{BF}_2$  錯体を含有することを特徴とする。

## 【0009】

## 【化2】



【0010】(式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

本発明に従って、有機発光層となる正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層に、上記特定のピロメテン- $\text{BF}_2$  錯体を含有させることにより、HMFVの小さい有機電界発光素子を得ることができる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子の実施の形態について添付図面に従い説明する。

【0012】図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は正孔輸送層、4は有機電子輸送層を各々示す。

【0013】基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、これらのうちガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0014】基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物、亜鉛の酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子などにより構成される。

【0015】導電層2aの形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、これらの粒子を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0016】導電層2aは異なる物質の積層構造とすることも可能である。

【0017】導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、導電層2aの厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。

【0018】導電層2aが不透明でよい場合は、導電層2aの材質は基板1と同一でもよい。また、導電層を上記導電層構成材料とは異なる他の物質で積層することも可能である。

【0019】図1の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。

【0020】一方、導電層2bは陰極(カソード)として、有機電子輸送層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2aの導電層構成材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うためには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、

銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。

【0021】導電層2bの膜厚及び形成方法は、通常、導電層2aの場合と同様である。

【0022】また、図1には示していないが、導電層2bの上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと導電層2bの少なくとも一方は透明性が良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2a及び導電層2bの一方は、10～500nmの膜厚であることが好ましく、透明性が高いことが望まれる。

【0023】導電層2aの上に設けられる正孔輸送層3を構成する正孔輸送材料としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0024】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4,175,960号、米国特許第4,923,774号及び米国特許第5,047,687号に解説される、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン:1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン:4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドフェニルなどの芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国特許第4,950,950号公報に示されるシラザン化合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。また、上記の化合物以外にも、ポリビニルカルバゾールやポリシラン( Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)等の高分子材料を用いることもできる。

【0025】正孔輸送層3は、上記の有機正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより形成される。

【0026】正孔輸送層3の形成に当たり、塗布法を採用する場合は、有機正孔輸送化合物の1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加して溶解させた塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗付溶液に対して50重量%以下が好ましい。

【0027】一方、真空蒸着法を採用する場合には、有

機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1の導電層2a上に層を形成する。

【0028】このようにして形成される正孔輸送層3の膜厚は、通常、 $10\sim 300\text{ nm}$ 、好ましくは $30\sim 100\text{ nm}$ である。このような薄い膜を一様に形成するためには、通常、真空蒸着法が好適に用いられる。

【0029】なお、正孔輸送層3の材料としては前記有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。この場合、無機材料に要求される条件は、前記有機正孔輸送化合物の場合と同じである。正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン、p型水素化微結晶性炭化シリコン、或いは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送化合物よりなる無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0030】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、 $10\sim 300\text{ nm}$ 、好ましくは $30\sim 100\text{ nm}$ である。

【0031】このような正孔輸送層3の上に設けられる有機電子輸送層4は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物により形成される。

【0032】有機電子輸送層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。更に均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。このような条件を満たす材料としては、ジスチルアリーレン化合物、オキサゾールの金属錯体、8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体等が挙げられる。

【0033】有機電子輸送層4の膜厚は、通常、 $10\sim 200\text{ nm}$ 、好ましくは $30\sim 100\text{ nm}$ である。

【0034】有機電子輸送層4も前述の有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0035】本発明の有機電界発光素子において、正孔輸送層3と有機電子輸送層4の少なくともどちらか一方は、発光層を兼ねる。この発光層の中にはドーパントがドーパされるが、このドーパント材料としては、電子と正孔の再結合によって生成された励起子のエネルギーが効率良く移行することが求められる。

【0036】本発明者らはこのようなドーパントについて鋭意検討した結果、ドーパント材料として特定のピロ

メテン-BF<sub>2</sub> 錯体が好適であることを見出した。

【0037】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層、即ち、正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層に、前記一般式(I)で表されるピロメテン-BF<sub>2</sub> 錯体を用いることにより、HMF<sub>2</sub>Wの小さい発光素子を得る。

【0038】前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、各々、次のものが好適である。

【0039】水素原子

ハロゲン原子：塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等

アルキル基：メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基

アラルキル基：ベンジル基、フェネチル基等

アルケニル基：エチレン基、メチレン基等

シアノ基

置換基を有していてもよいアミノ基：アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルアミノ基等のアリールアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基等；置換基としては、アルキル基、アリール基の他、シアノ基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0040】アミド基：メチルカルバモイル基等

アルコキシカルボニル基：メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基

アルキルカルボニルオキシアルキル基：アセトキシメチル基等

カルボキシル基

アルコキシ基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基：フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等の置換基を有していてもよいアリール基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等

置換基を有していてもよい芳香族複素環基：ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等

なお、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に置換する置換基としては、ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジロキシ基等のアリールアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられ、好ましくは、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

【0041】前記一般式(I)で表されるピロメテン-BF<sub>2</sub> 錯体の好ましい具体例を、下記表1、2にR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の組み合わせで示すが、本発明において、ピロメテン

-BF<sub>2</sub> 錯体はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0042】

【表1】

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
PM-1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
PM-2	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
PM-3	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
PM-4	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
PM-5	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
PM-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-7	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-9	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-10	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

【0043】

【表2】

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
PM-11	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
PM-12	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-14	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-17	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
PM-18	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
PM-21	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

【0044】なお、正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層にドーパされるこれらのピロメテン-BF<sub>2</sub> 錯体の濃度は、ホスト材料に対して10<sup>-3</sup>～1モル%が好ましい。なお、ホスト材料とは、例えば、有機電子輸送層4にドーパする場合、前述の有機電子輸送化合物が挙げられ、正孔輸送層3にドーパする場合、前述の有機又は無機正孔輸送化合物が挙げられる。このような濃度で前記ピロメテン-BF<sub>2</sub> 錯体をドーパすることにより、得られる有機電界発光素子のHMF<sub>W</sub>は20～80nm程度の小さな値になる。

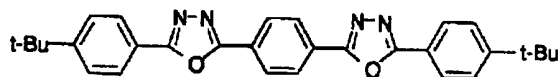
【0045】なお、本発明において、有機電界発光素子

の発光効率を更に向上させる方法として、図2に示す如く、有機電子輸送層4の上に更に別の電子輸送層5を積層することが考えられる。この電子輸送層5に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、下記化3、化4に示すようなオキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年) やそれらをPMMA (ポリメチルメタクリレート) 等の樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett.,

61巻, 2793頁, 1992年)、又は、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層5の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

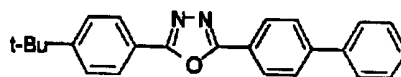
【0046】

【化3】



【0047】

【化4】



【0048】なお、本発明においては、図1とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機電子輸送層4、正孔輸送層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2とは逆の構造に積層することも可能である。

【0049】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

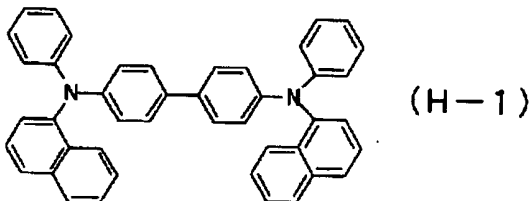
【0050】実施例1

ガラス基板上に電子ビーム蒸着法によって蒸着された透明導電膜(ITO)(導電層2a)を2mm幅のストライプに加工し、アセトン及びイソプロピルアルコールを用いて10分間超音波洗浄を行った。更にこの基板を10分間UV(紫外線)/オゾン処理を行った。

【0051】有機正孔輸送層材料として、化5に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-( $\alpha$ -ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(H-1)をセラミックルツボに入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のルツボの温度は、260~300℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2\sim3\times10^{-6}$ Torrで、蒸着時間2分20秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3を得た。

【0052】

【化5】



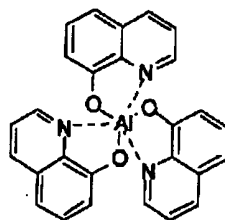
(H-1)

【0053】次に、有機発光層(有機電子輸送層)4のホスト材料として化6に示す8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(E-1)と、ドーパントとして表2に例示したピロメテン-BF<sub>2</sub>錯体PM-17とを別々のルツボに入れ、上記有機正孔輸送層3の上に同様にして同時蒸着を行なった。この時のホスト材料のルツボの温度は280~310℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度は100℃~120℃の範囲で制御した。

蒸着時の真空度は $2.5\sim3\times10^{-6}$ Torr、蒸着時間は30秒で膜厚75nmの有機発光層4を得た。なお、この時のドーパントの割合はホスト材料に対して1.7mol%であった。

【0054】

【化6】



(E-1)

【0055】最後に陰極の導電層2bとして、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は $8\times10^{-6}$ Torr、蒸着時間は2分で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:0.8であった。

【0056】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、6Vで $1\text{cd/m}^2$ を超え、17Vで $253\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $1980\text{cd/m}^2$ の発光特性を得た。またこの素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は530nm、HMF<sub>W</sub>は68nmであった。

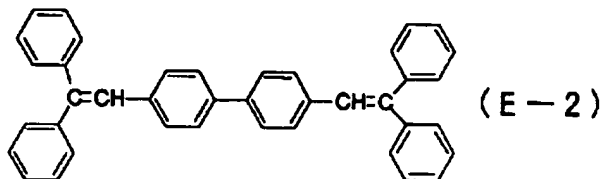
【0057】比較例1

ドーパントをドーパしなかったこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は4Vで $1\text{cd/m}^2$ を超え、12Vの時、 $247\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $6399\text{cd/m}^2$ の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は510nm及び565nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMF<sub>W</sub>は127nmであった。

【0058】実施例2

有機発光層のホスト材料として、下記化7に示す化合物(E-2)を用い、ホスト材料のルツボの温度を205~210℃の範囲で制御し、ドーパントのルツボの温度を90~95℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を $2\sim3\times10^{-6}$ Torr、蒸着時間を3分とし、膜厚45nm

mの有機発光層を形成し、更に電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度245~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、この時のドーバントの割合はホスト材料に対して0.92モル%であった。



【0060】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、8Vで1cd/m<sup>2</sup>を超え、19Vの時、253mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で4950cd/m<sup>2</sup>の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMF<sub>W</sub>は37nmであった。

#### 【0061】比較例2

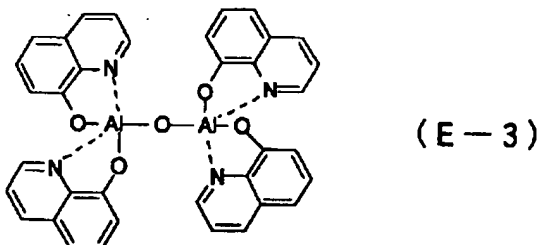
ドーバントをドーブしなかったこと以外は実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は6Vで1cd/m<sup>2</sup>を超え、16Vの時、253mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で2623cd/m<sup>2</sup>の発光特性を得た。また、この素子は一様な青色の発光を示し、発光のピーク波長は470nm及び520nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMF<sub>W</sub>は137nmであった。

#### 【0062】実施例3

有機発光層のホスト材料として、下記化8に示す化合物(E-3)を用い、ホスト材料のルツボの温度を290~310℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度を1~2×10<sup>-6</sup>Torr、蒸着時間3分30秒として膜厚45nmの有機発光層を形成し、更に、電子輸送層として、前記化6のE-1をルツボ温度240~250℃で30nmの厚さに蒸着したこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、この時のドーバントの割合はホスト材料に対して0.79モル%であった。また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合金電極のマグネシウムと銀の原子比は10:0.9であった。

#### 【0063】

#### 【化8】



また、陰極として形成したマグネシウムと銀の合金電極のマグネシウムと銀の原子比は10:1.0であった。

#### 【0059】

#### 【化7】

【0064】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、7Vで1cd/m<sup>2</sup>を超え、19Vの時、253mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で5903cd/m<sup>2</sup>の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は523nmであり、HMF<sub>W</sub>は40nmであった。

#### 【0065】比較例3

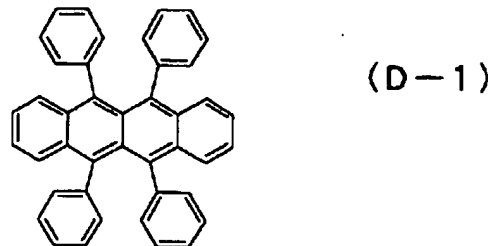
ドーバントをドーブしなかったこと以外は実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子は5Vで1cd/m<sup>2</sup>を超え、15Vの時、253mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で5006cd/m<sup>2</sup>の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は490nm及び520nmのダブルピークを持ち、スペクトル全体のHMF<sub>W</sub>は117nmであった。

#### 【0066】比較例4

ドーバントとして下記化9に示すルプレン(D-1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。この時のドーバントの割合はホスト材料に対して2.4モル%であった。

#### 【0067】

#### 【化9】



【0068】得られた素子は4Vで1cd/m<sup>2</sup>を超え、15Vの時、253mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で10810cd/m<sup>2</sup>の発光特性を得た。また、この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は570nmであり、HMF<sub>W</sub>は85nmであった。

#### 【0069】実施例4

ドーバントとして表2に例示したピロメテン-BF<sub>2</sub> 錯

体PM-16を用い、ドーパントの割合をホスト材料に対して2.1モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0070】このようにして作製した有機電界発光素子は11Vで $1\text{cd}/\text{m}^2$ を超え、15Vの時、 $253\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $16\text{cd}/\text{m}^2$ の発光特性を得た。また、この素子は一様な赤色の発光を示し、発光のピーク波長は635nmであり、HMF $\text{FW}$ は46nmであった。

【0071】なお、実施例1及び比較例1、実施例2及び比較例2、実施例3及び比較例3、実施例4及び比較例1で得られた有機発光素子の発光スペクトルを各々図3、図4、図5、図6に示す。

【0072】上記結果より、本発明の有機電界発光素子は、HMF $\text{FW}$ が従来品に比べて小さいことが明らかである。

【0073】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、陽極（アノード）、正孔輸送層、有機電子輸送層及び陰極（カソード）が基板上に順次設けられ、しかも、正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層に特定の化合物をドーピングしているため、陽性－陰性間に電圧を印加した場合、発光スペクトルの半値幅の狭い発光素子を得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子によれば、RGBのスペクトルの重畳が減少しフルカラーの制御が容易になる。また、カラーフィルターでRGBを取り出す場合には、フィルターで切り捨てられる部分が減少するため、発光に寄与する成分が増加する

ことになる。

【0074】本発明の有機電界発光素子はこのように優れた特性を利用して、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す模式的断面図である。

【図3】実施例1及び比較例1で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図4】実施例2及び比較例2で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

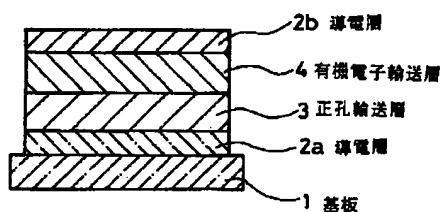
【図5】実施例3及び比較例3で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図6】実施例4及び比較例1で得られた有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

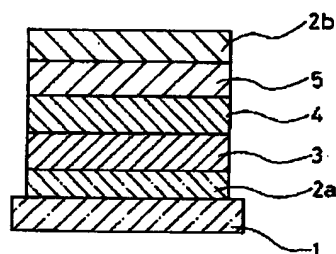
【符号の説明】

- 1 基板
- 2a、2b 導電層
- 3 正孔輸送層
- 4 有機電子輸送層
- 5 電子輸送層

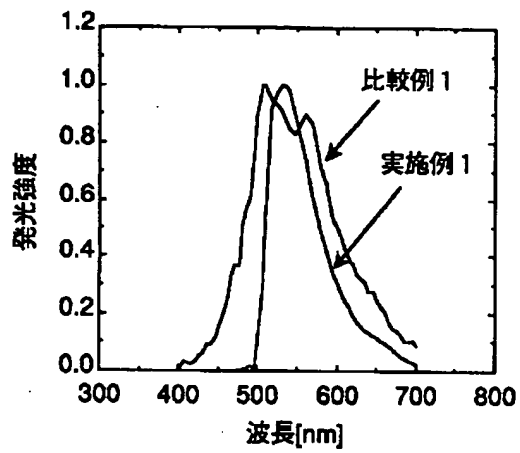
【図1】



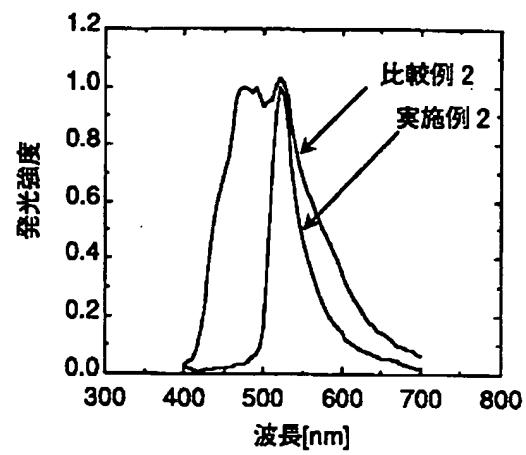
【図2】



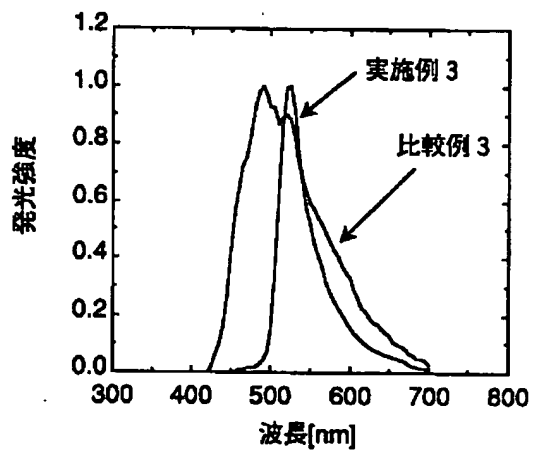
【図3】



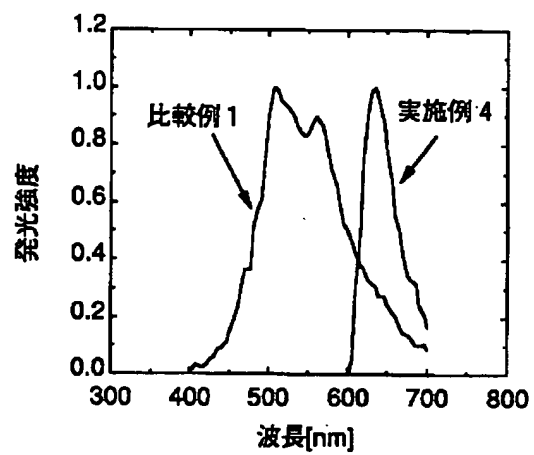
【図4】



【図5】



【図6】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**